



## 음식폐기물의 생물학적 수소 발효시 열처리 효과

이채영<sup>†</sup>, 박인근

수원대학교 토목공학과

(2010년 3월 9일 접수, 2010년 3월 28일 수정, 2010년 3월 29일 채택)

## Effect of Heat Treatment on Biohydrogen Production from Food Waste

Chae-Young Lee<sup>†</sup>, In-Geun Park

Department of Civil Engineering, The University of Suwon

### ABSTRACT

Characteristic of hydrogen production was investigated to find the optimum heat pretreatment conditions for the anaerobic fermentation of food waste. The heat pretreatment of food waste enhanced the hydrogen yield due to the increase of soluble chemical oxygen demand (SCOD) and carbohydrate content. This result revealed that the maximum degrees of disintegration of SCOD and carbohydrate content were 55.1% and 223.6%, respectively. On the other hand, the improvement of hydrogen yield was insignificantly affected by heating reaction time at longer than 20 min; the increase of hydrogen yield was only about 7% between 20min and 1 hour. Therefore, the increase of reaction time more than 20min was not necessary.

Keywords : Food waste, Hydrogen Fermentation, Heat treatment, Disintegration

### 초록

음식폐기물의 혐기성 발효시 열적 전처리의 최적 조건을 도출하기 위하여 수소 발생 특성을 평가하였다. 음식폐기물의 열적 전처리의 경우 용해성 화학적 산소요구량(SCOD)과 탄수화물 함량을 증가시켜 수소 수율을 향상시키는 것으로 나타났다. 실험결과 SCOD와 탄수화물을 기준으로 한 최대 가용화 효율은 각각 55.1%와 223.6%로 나타났다. 반응시간에 따라 전처리 효과는 증가하는 경향을 보였으나 20분간 1시간 비교시 약 7%의 차이를 보여 20분 이상의 반응시간의 증가는 크지 않은 것으로 나타났다.

핵심용어 : 음식폐기물, 수소발효, 열처리, 가용화

<sup>†</sup>Corresponding author : chaeyoung@suwon.ac.kr

## 1. 서론

2008년도 지정폐기물을 제외한 총 폐기물 발생량은 전년도 337,158톤/일에 비하여 약 6.6%가 증가한 359,296톤/일이며 발생 폐기물의 구성비는 생활폐기물 14.5%, 사업장배출시설계폐기물 36.4%, 건설폐기물 49.1%로 나타났다<sup>1)</sup>. 폐기물의 총 발생량은 서울, 경기 및 경북 순으로 많았으며, 이들 3개 시·도가 전체 발생량의 39.0%를 차지하고 있으며 생활폐기물 52,072톤/일 중 인구가 밀집되어 있는 서울, 경기, 부산 지역에서 25,013톤/일(48.0%)이 발생하는 것으로 조사되었다<sup>2)</sup>. 또한 생활폐기물 중 남은 음식물류 배출량은 2006년도에 비해 22.4%가 증가한 14,026톤/일로 조사되었다<sup>3)</sup>. 국내에서 발생하는 음식폐기물은 재활용(97.1%), 소각(2.2%) 및 매립(0.7%)에 의해 처리되고 있는 실정이다<sup>4)</sup>. 특히 유가상승과 2005년 1월부터 적매립 금지 및 2013년 해양배출 금지에 따라 늘어나는 음식폐기물의 효율적인 에너지화 방안에 대한 관심이 증대되고 있다.

음식폐기물은 소각 할 경우 높은 수분함량과 낮은 발열량이 문제되고, 사료화 및 퇴비화 할 경우 영양분의 불균형과 염분에 의한 식물 성장저해 유발 및 다량의 수분조절제 공급 등으로 인한 경제성의 문제점이 나타나고 있다<sup>5)</sup>. 이에 음식폐기물을 부피 감량의 우수성과 안정화 및 바이오가스 생산 등의 장점을 갖는 혐기성 발효를 통한 연구가 활발하게 수행되고 있다<sup>6)</sup>.

혐기성 발효에 의한 수소가스 생성하는데 주요작용을 하는 미생물은 자연계에 대부분을 차지하고 있는 Clostridia종으로서<sup>7)</sup>, 지수성장기와 성장기 후반에 각각 VFAs(Volatile Fatty Acids)와 알코올을 생산하는 균주이다<sup>8)</sup>. 수소 생산의 기질로는 풍부한 탄수화물을 포함하는 음식폐기물과 같은 유기성 폐기물을 적용할 수 있고, 특히 음식폐기물의 경우 탄수화물이 풍부하면서 쉽게 가용화 되는 물질이며 경제적으로 사용할 수 있는 최적의 기질이다<sup>9)</sup>.

음식폐기물의 혐기성 발효에 의한 수소가스 생산은

산생성(acidogenesis) 과정과 밀접한 관계가 있으며, 열처리를 이용하여 수소가스 수율을 향상 시킬 수 있다<sup>10)</sup>. 음식폐기물은 고형물 함량이 높아 미생물과의 원활한 접촉 및 반응 효율이 떨어지므로 용해도를 높여 수소가스 발생 효율을 향상 할 필요가 있다<sup>7)</sup>. 따라서 음식폐기물의 효율적인 에너지 생산을 위하여 열에 의한 전처리 공정이 중요한 영향인자로 판단된다.

이에 본 연구는 음식폐기물의 혐기성 발효시 다양한 온도의 열처리를 통하여 수소가스 발생에 미치는 영향과 가용화 효율을 평가하여 최적의 전처리 조건을 도출하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 식종슬러지

본 실험에 사용된 식종슬러지는 H시 S대학교 실험실 규모의 혐기성 수소반응조의 소화슬러지를 이용하여 90℃에서 15분간 열처리 후 실험을 하였다<sup>8)</sup>. 식종슬러지의 TSS(Total Suspended Solids)는 19,253 mg/L이고, VSS(Volatile Suspended Solids)/TSS 비는 0.9이다.

### 2.2 음식폐기물

본 실험에 사용된 기질은 S대학교 교내식당에서 배출된 음식폐기물을 수집하여 분쇄 후 사용하였으며, 기질의 성상은 [Table 1]에 제시하였다. 기존 연구결과에 의하면 음식폐기물 중 나트륨의 농도 1.0%에서 수소 생산에 저해를 받는 것으로 나타나<sup>9)</sup>, 본 실험에 사용된 음식폐기물의 나트륨의 농도는 0.3%으로 염분에 의한 영향이 미미한 것으로 판단된다. 기질의 주입은 F/M(Food/Microorganism) 비 6.0으로 식종하였고<sup>10)</sup>, 주입농도는 VS(Volatile Solids) 기준으로 25,000 mg/L로 하였다<sup>11)</sup>. 탄수화물/알카리도는 Kim 등(2004)에 의해 1로 NaHCO<sub>3</sub>를 이용하여 조정하였으며 MSM(Mineral Salts Medium) 용액 첨가 후 10분간 질소가스로 purging하였다<sup>11)</sup>.

[Table 1] 기질의 성상

Item	Unit	Value
TS(Total Solids)	mg/L	79,010.0
VS	mg/L	73,180.0
VS/TS	-	0.9
TCOD(Total Chemical Oxygen Demand)	mg/L	57,973.4
SCOD	mg/L	14,321.2
T-Carbohydrate	mg/L	35,208.4
S-carbohydrate	mg/L	5,695.0
pH	-	5.7
Alkalinity	mg CaCO3/L	4,520.0
Na <sup>+</sup>	%	0.3

[Table 2] 음식폐기물의 열처리 조건

Case	HeatTreatment
1	After grinding
2	60°C, 20min
3	70°C, 20min
4	90°C, 20min
5	150°C, 20min



[Fig. 1] 혐기성 회분식 반응조.

### 2.3 음식폐기물의 열처리

음식폐기물의 열처리에 따른 효과를 보기 위하여 혐기성 수소 발효 이전에 [Table 2]에 제시된 것과 같이 분쇄 후 다양한 온도에서 각각 500 mL의 기질을 비커에 담아 오븐에서 전처리를 수행하였다.

### 2.4 실험장치 및 운전조건

음식폐기물의 다양한 열처리에 따른 수소가스 발생 특성을 평가하기 위하여 [Fig. 1]에 제시한 것과 같이 전체용량과 유효용량이 각각 564 mL 및 300 mL인 회분식 반응조를 이용하여 실험을 수행하였다.

열순환 펌프가 장착된 water bath를 이용하여 운전 온도를 고온(55°C)으로 유지하였고, 2N HCl과 5N KOH를 이용하여 pH 5.5로 유지하고 미생물과 기질의 원활한 반응을 위하여 120 rpm으로 교반하였다<sup>12)</sup>.

### 2.5 분석방법

본 연구에서 수소가스 분석은 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 GC(Gas Chromatography, Gow Mac series 550, USA)를 이용하였다. 컬럼은 molecular sieve 5A(80/100 mesh)를 충전제로 사용한 1.8m×3.2mm stainless steel column을 사용하였고, column, injector 및 detector의 온도는 각각 50, 80 및 90°C이며 질소를 운반기체로 이용하였다. 가스 발생량은 50ml 유리 주사기를 이용하여 일정한 시간 간격으로 측정하였으며 식 (1)으로 계산하였다. 그리고 발생된 가스의 온도와 증기압을 보정하여 표준상태로 하였다.

$$V_{H_2} = M_1(V_1 + V_0) - M_0 V_0 \quad (1)$$

$V_{H_2}$  = 수소 또는 메탄 발생량 (mL)

$M_1$  = 현 시료 채취시 수소 함량 (%)

$M_0$  = 현 시료 채취 전의 수소 함량 (%)

$V_1$  = 유리 주사기로 측정된 바이오 가스 부피 (mL)

$V_0$  = 회분식 반응조의 기상 부분의 부피 (mL)

$$DD(\text{degree of Disintegration})_{\text{COD or Carbohydrate}} = \frac{(SCOD \text{ or } S\text{-Carbohydrate})_t - (SCOD \text{ or } S\text{-Carbohydrate})_o}{(TCOD \text{ or } T\text{-Carbohydrate}) - (SCOD \text{ or } S\text{-Carbohydrate})_o} \times 100(\%) \quad (2)$$

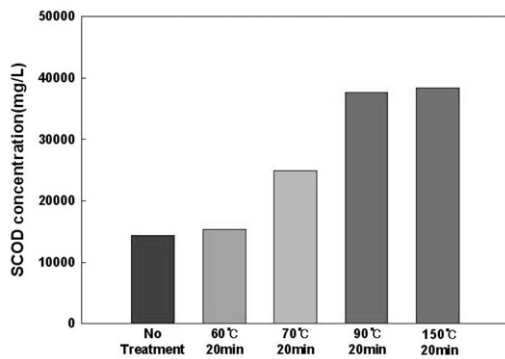
TS, VS, VSS 및 COD는 standard methods에 준해 실험을 수행하였으며<sup>13)</sup> 탄수화물의 분석은 Dubois methods를 이용하였다<sup>14)</sup>.

열처리를 이용한 음식폐기물의 가용화 효율(Degree of Disintegration)은 식 (2)를 이용하여 평가하였다<sup>14)</sup>.

여기서,  $DD_{\text{COD or Carbohydrate}}$ 는 가용화 효율,  $(SCOD \text{ or } Carbohydrate)_t$ 는 임의의 열처리 온도에서의 용존성 화학적 산소요구량(mg/L) 또는 용존성 탄수화물 농도(mg/L),  $(SCOD \text{ or } S\text{-Carbohydrate})_o$ 는 초기 시료의 용존성 화학적 산소요구량(mg/L) 또는 용존성 탄수화물 농도(mg/L),  $(TCOD \text{ or } T\text{-Carbohydrate})$ 는 초기 시료의 총 화학적 산소 요구량(mg/L) 또는 총 탄수화물 농도(mg/L)이다.

### 3. 실험결과 및 고찰

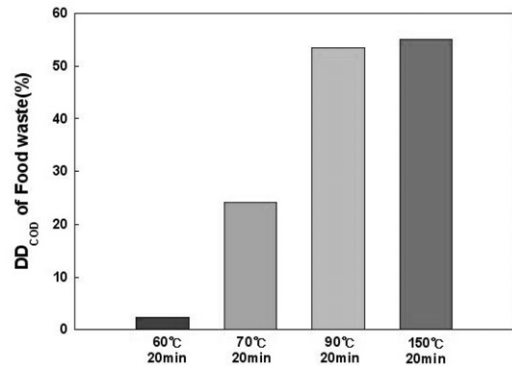
[Fig. 2]와 [Fig. 3]은 음식폐기물을 20분 동안 각각의 열처리 온도에 따라 전처리시 SCOD 농도 및



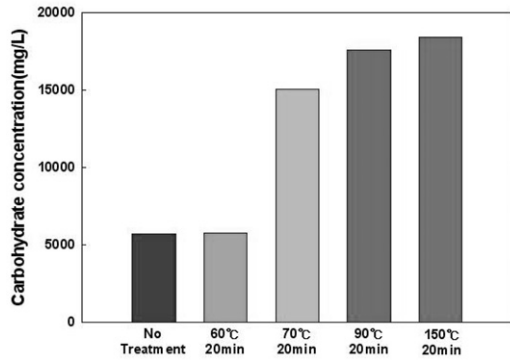
[Fig. 2] 음식폐기물 열처리시 SCOD 거동.

$DD_{\text{COD}}$ 의 거동을 제시하고 있으며 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 열처리를 하지 않은 경우 SCOD 농도 14,321.2 mg/L에 비하여 60°C와 70°C에서 열처리 했을 때 각각 7.0%와 74.0%로 SCOD의 농도가 증가하였다. 그리고 90°C와 150°C에서 열처리 한 경우 초기에 비해 각각 163.0%와 168.0%까지 증가하는 것으로 조사되었다. 가용화 효율은 SCOD 농도의 변화와 비슷한 경향을 보이고 있다. 음식폐기물의 열처리 온도 60°C와 70°C에서 각각 2.3%와 24.3%의 COD에 대한 가용화 효율을 나타내었다. 그리고 90°C와 150°C에서 20분씩 하였을 때 가용화 효율은 각각 53.5%와 55.1%로 조사되었다. 이와 같이 열처리 온도에 따라서 COD 농도와 가용화 효율은 크게 증가하는 것으로 나타났다.

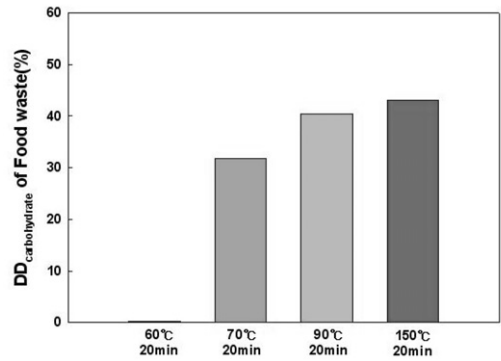
열처리 온도에 따른 음식폐기물의 탄수화물의 농도와  $DD_{\text{carbohydrate}}$ 의 변화를 [Fig. 4]와 [Fig. 5]에 제시하고 있다. 60°C에서 열처리 한 경우 열처리 하지 않은 경우 보다 1.2%의 증가율을 보였고, 70°C에서 열처리



[Fig. 3] 음식폐기물 열처리시  $DD_{\text{COD}}$  거동.



[Fig. 4] 음식폐기물 열처리시 탄수화물 거동.



[Fig. 5] 음식폐기물 열처리시 DDcarbohydrate 거동.

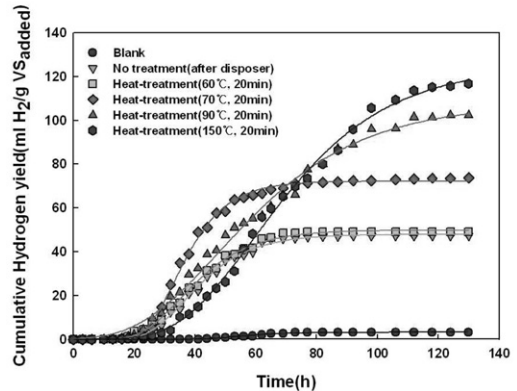
한 경우는 164.5%로 탄수화물 농도가 증가하였다. 그리고 90°C와 150°C에서 열처리 했을 경우는 탄수화물 농도가 각각 209.2%와 223.6%로 증가하였다.

탄수화물에 대한 가용화 효율은 열처리 온도 60°C와 70°C에서 각각 0.2%와 31.7%로 나타났다. 그리고 90°C와 150°C에서 열처리 하였을 경우 가용화 효율이 각각 40.4%와 43.1%로 조사되었다. 이와 같이 열처리 온도에 따른 변화를 보면 60°C의 경우 보다 70°C, 90°C 및 150°C의 온도로 열처리 했을 때 크게 증가하는 경향을 볼 수 있다.

### 3.2 수소가스 발생 특성

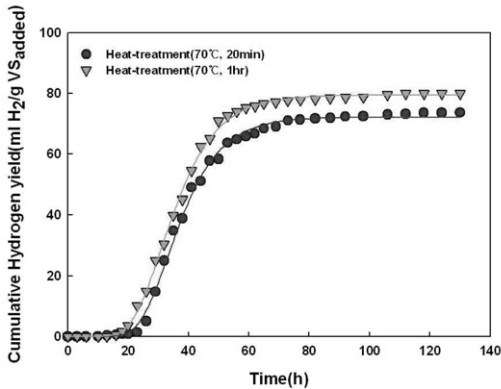
음식폐기물을 20분 동안 각각의 온도에 따라 열처리를 한 후 회분식 반응조를 이용하여 수소가스 발생 특성을 조사한 결과 [Fig. 6]과 같이 온도가 증가함에 따라 수소가스 발생량이 증가하는 경향을 보였다. 음식폐기물을 분쇄 후 열처리하지 않은 경우가 47.4 mL H<sub>2</sub>/VS<sub>added</sub>로 가장 낮게 나타났으며 150°C에서 열처리한 경우에 116.7 mL H<sub>2</sub>/VS<sub>added</sub>로 가장 높게 나타났다.

열처리 온도 60°C와 70°C에서 20분 동안 열처리한 경우 수소 발생량이 열처리하지 않은 경우보다 각각 3.6%와 55.6%로 증가하였다. 또한, 90°C와 150°C에서 열처리한 경우 열처리하지 않은 경우 보다 각각 115.8%와 146.4%로 수소 발생량이 증가하였다. 이와

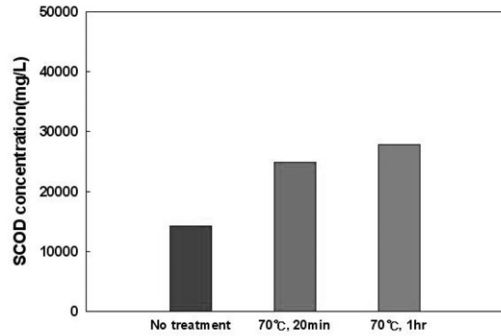


[Fig. 6] 열처리 온도에 따른 음식폐기물의 수소가스 발생 거동.

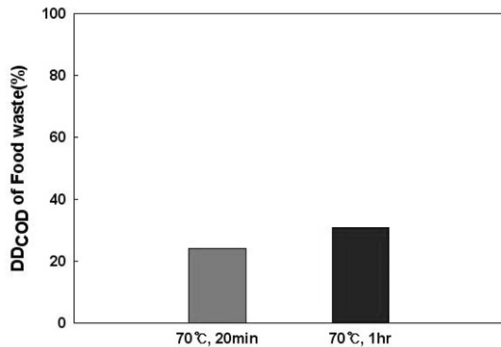
같이 60°C에서 열처리를 한 경우는 열처리를 하지 않는 경우에 비해 크게 증가하지 않은 것으로 나타났고, 70°C에서 열처리 할 경우는 최대 55.6%까지 수소발생량이 증가하고 또한 수소가스의 발생속도도 향상되는 것으로 조사되었다. 또한, Kim 등(2009)의 연구결과와 유사한 결과를 보이는 데 음식폐기물의 열처리 온도를 90°C와 150°C에서 했을 경우 보다 60°C와 70°C의 경우가 수소생산 속도가 더 빠르게 나타났고, 60일 이후 60°C와 70°C는 수소발생이 더 이상 증가하지 않았지만 90°C와 150°C의 경우 계속해서 증가하였다. 이것은 음식폐기물의 열처리가 비포자형성(non-spore-forming) 및 비수소생산(non-H<sub>2</sub>-producing



[Fig. 7] 열처리 시간에 따른 음식폐기물의 수소가스 발생 거동.



[Fig. 8] 열처리 시간에 따른 음식폐기물의 SCOD 거동.



[Fig. 9] 열처리 시간에 따른 음식폐기물의 DD<sub>cod</sub> 거동.

bacteria) 박테리아를 사멸하여 수소발생 미생물의 활성을 높일 수 있으며, 60°C와 70°C의 열처리 온도에서는 완벽하게 제거되지 않아 수소발생량의 영향을 준 것으로 판단된다<sup>3)</sup>.

음식폐기물의 열처리 온도에 따라 가용화 효율 및 수소 발생 특성을 평가하였을 때 열처리 하지 않은 경우에 비해 70°C의 경우가 60°C보다 높은 증가율을 보이고 있다. [Fig. 7]에 제시된 것과 같이 70°C의 온도에서 열처리 시간에 따라 수소 발생 특성을 평가하였다. 열처리 하지 않은 경우에 비해 열처리를 1시간 동안 하였을 때 수소 발생량이 68.6%로 증가하였으나, 동일한 온도에서 20분 동안 하였을 때 보다 약 8.5%가 증가

는 것으로 조사되었다.

또한, 열처리 시간에 따른 SCOD 농도 변화와 가용화 효율이 [Fig. 8]과 [Fig. 9]에 제시되어 있다. 열처리 하지 않을 경우에 비해 열처리를 70°C에서 20분과 1시간 동안 하였을 때 각각 74.0%와 94.0%로 SCOD 농도가 증가하였다. 가용화 효율의 경우 열처리 시간 20분과 1시간에서 각각 24.3%와 30.8%로 20분에 비해 1시간 동안 열처리 하였을 때 약 6.5% 증가하는 것으로 조사되었다. 따라서 열처리 시간에 대하여 비교하여 보면 시간에 따라서는 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다.

### 3. 결론

본 연구는 혐기성 수소 발효에 적합한 음식폐기물의 다양한 열처리 방법을 통하여 수소가스 발생 특성 및 가용화 효율을 평가하여 최적의 전처리 방안을 모색하는데 목적이 있으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 음식폐기물의 혐기성 수소 발효 이전에 수소 수율의 향상을 위한 열처리 방법은 SCOD와 탄수화물의 농도를 증가시키고 최대 가용화 효율은 각각 55.1%와 223.6%로 조사되었다.
2. 열처리 온도에 따라서 SCOD와 탄수화물의 농도 변화 및 가용화 효율이 증가하는 것으로 조사되었고, 60°C의 경우 보다 70°C, 90°C 및 150°C의 온

- 도로 열처리 했을 때 크게 증가하는 경향을 볼 수 있다.
- 음식폐기물의 혐기성 발효시 수소가스 발생 특성이 온도에 따라 증가하는 경향을 보이지만 수소가스 발생량이 10% 이내로 증가하는 60℃보다 높은 온도에서 처리 하는 것이 효율적으로 판단되며, 90℃와 150℃에서 열처리하는 것은 수소가스 발생량은 증가하지만 발생속도에 저해를 받아 에너지 효율성이 떨어지는 것으로 판단된다.
  - 음식폐기물의 열처리 시간에 따른 효과는 본 실험에서 수행한 70℃에서 전처리시간 20분과 1시간의 수소 발생 특성과 가용화 효율의 차이가 상대적으로 크지 않은 것으로 나타났으며, 따라서 동일한 온도에서 20분의 전처리가 경제적인 것으로 판단된다.

## 사사

본 연구는 국토해양부가 주관하고 한국건설교통기술평가원이 시행하는 2007년도 첨단도시개발사업(과제번호:06건설핵심 A01) 지원사업으로 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- 환경부, “전국 폐기물 발생 및 처리현황” (2008).
- 김종오, 조경환, 이창호, “혐기성 소화를 위한 음식물쓰레기 전처리 방안에 관한 기초연구”, 한국유기성폐자원학회, 11(3), pp. 60~66 (2003).
- Hawkes, F. R., Dinsdale, R., Hawkes, D. L., and Hussy, I., “Sustainable fermentative hydrogen production : challenges for process optimization”, *Int. J. Hydrogen Energ*, 27, pp. 1339~1347 (2002).
- Payot, R., Guedon, E., Cailliez, C., Gelhage, E., and Petidemange, H., “Metabolism of cellobiose by *Clostridium celluolyticum* growing in continuous culture evidence for decreased NADH reoxidation as a factor limiting growth”, *Microbiology*, 144, pp. 375~384 (1998).
- 이준철, 김재형, 최광근, 박대원, “음식물쓰레기와 전처리한 폐활성슬러지의 혼합비율에 따른 생물학적 수소생산”, *대한환경공학회*, pp. 1044~1050 (2007).
- Kim, D. H., Kim, S. H., and Shin, H. S., “Hydrogen fermentation of food waste without inoculum addition”, *Enzyme and Microbial Technology*, 45, pp. 181~187 (2009).
- 남주연, 김상현, 김동훈, 신항식, “Enhancement of hydrogen fermentation of alkalinified food waste and sewage sludge”, *대한환경공학회 2005 추계 학술연구발표회*, pp. 451~455 (2005)
- Lay, J. J., “Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen”, *Biotechnology Bioengineering*, 68, pp. 280~287 (2000).
- Kim, D. H., Kim, S. H., Shin, H. S., “Sodium inhibition of fermentative hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, pp. 3295~3304 (2009).
- Pan, J., Zhang, R., El-Mashad, H. M., Sun, H., and Ying, Y., “Effect of food to microorganism ratio on biohydrogen production from food waste via anaerobic fermentation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, pp. 6968~6975 (2008).
- Kim, S. H., Han, S. K., and Shin, H. S., “Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, pp. 1607~1616 (2004).
- Shin, H. S., and Youn, J. H., “Conversion of food waste into hydrogen by thermophilic acidogenesis”, *Biodegradation*, 16, pp. 33~44 (2005).

13. APHA-AWWA-WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th edition, Am. Public Health Assoc., Washington, D. C., USA (1992).
14. Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., Smith F., "Colormetric method fordetermination of sugars and related substances", Anal, Chem, 28(3), pp. 350~356 (1956).
15. Li, H., Jin, Y., Mahar, R., Wang, Z., Nie, Y., "Effects and model of alkaline waste acticated sludge treatment", Bioresourse Technology 99, pp. 5140~5144 (2008). 